Sella.

sulle forme cristalline
del Boro adamantino.

SULLE FORME CRISTALLINE

DI

ALCUNI SALI DI PLATINO

E DEL

BORO ADAMANTINO

PER

QUINTINO SELLA

MEMBRO DELLA R. ACCADEMIA DELLE SCIENZE

TORINO
STAMPERIA REALE
1857.

PARTE PRIMA

SULLE FORME DI ALCUNI SALI DI PLATINO A BASE DI PLATINODIAMINA.

Letta nell'adunanza delli 21 dicembre 1856.

PRELIMINARI.

G. Reiset annunciava nel 1840 all'Accademia delle Scienze di Parigi (1) come trattando il Protocloruro di Platino con Ammoniaca si ottenesse prima il sale verde di Magnus $Az H^3 Pt Cl$ e quindi, continuando l'azione dell'Ammoniaca, un nuovo composto $Az^2 H^6 Pt Cl$. Egli considerava allora questo sale come il radicale della serie dei sali di Gros, la cui composizione si può esprimere colla formola generale $Az^2 H^6 Pt Cl O + Acido$. Il Reiset proseguiva intanto le sue ricerche, le quali venivano in parte pubblicate da Berzelius nel 1842 (2), e che quindi egli stesso ampiamente svolgeva nel 1844 (3). Il nostro Peyrone si appigliava quasi con-

(1) Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences 1840. Tom. x, pag. 870. — Annalen der Chemie und Pharmacie 1840, Tom. xxxvi, pag. 111.

(2) Berzelius - Rapport annuel sur les progrès de la Chimie traduit par Ph. Plantamour. 1842, p. 58

(3) Reiset - Sur les combinaisons de deux nouvelles bases alcalines contenant du Platine. — Annales de Chimie et de Physique. 1844, 3me série, tom. xi.

temporaneamente allo stesso argomento per una via però in gran parte diversa da quella di REISET (1). Entrambi giunsero ad una serie di sali la cui composizione può riassumersi colla formola $Az^2 H^6 Pt O + Acido$. Sali la cui base è chiamata da GERHARDT Diplatosammina (2) e che noi chiameremo *Platinodiamina* per conformarci alla nomenclatura di H. MÜLLER sui sali analoghi di Palladio (3).

Il REISET ottiene la sua serie prolungando l'azione dell'Ammoniaca sul protocloruro di Platino sinchè si ridisciolga il precipitato verde di MAGNUS, che prima si forma, ed ha così un corpo gialliccio l'Idroclorato di Platinodiamina $Az^2 H^6 Pt Cl + H O$. Oppure egli ricava tale Idroclorato dal sale verde di MAGNUS coll'azione prolungata dell'Ammoniaca in grande eccesso. Trattando questo idroclorato con nitrato e solfato di Argento, precipita il Cloro, ed ottiene un nitrato e solfato di Platinodiamina. Dal solfato ricava poscia l'idrobromato, l'idroiodato di Platinodiamina e l'idrato dell'ossido stesso di Platinodiammonio trattandolo con cloruro, ioduro di Bario, ed acqua di Barite. Finalmente lasciando assorbire l'acido carbonico dall'ossido di Platinodiammonio, che è base di un'energia pari a quella degli alcali e di grandissima stabilità rispetto alla natura de' suoi componenti, ottiene parecchi carbonati del medesimo.

Il PEYRONE invece tratta una dissoluzione bollente di protocloruro di Platino con carbonato di Ammoniaca in grande eccesso, e quando si comincia a formare una sostanza verde nericcia, filtra. Dal liquido filtrato si depongono contro le fredde pareti del vaso, che lo raccoglie, cristalli gialli aventi la stessa composizione chimica del sale verde di MAGNUS $Az H^3 Pt Cl$ ma godenti di proprietà assai diverse. Con acido cloridrico dilungatissimo libera poscia il liquido dalle porzioni di questo isomero giallo del sale di MAGNUS che potrebbe ancora contenere. Trattando finalmente questo liquido con alcool si precipita un corpo, il quale depurato si mostra bianco e colla stessa composizione dell'idroclorato di Platinodiamina di REISET $Az^2 H^6 Pt Cl, H O$.

---

(1) PEYRONE - Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorur. — Annalen der Chemie und Pharmacie 1844. tom. LI, pag. 1. — Annales de Chimie et Physique 1844, tom. XII, pag. 193.

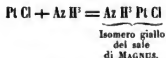
(2) LAURENT et GERHARDT - Comptes Rendus des travaux de Chimie. 1850, pag. 273.

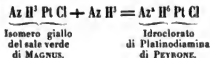
(3) Annalen der Chemie und Pharmacie. Tom. X, pag. 341. — Sur les Palladamines, par M. H. MÜLLER. Annales de Chimie et Physique. 3me série, 1854, vol. XL, pag. 321. — LIEBIG und KOPP. Iahresbericht über di Fortschritte der Chemie etc. 1853, pag. 382.

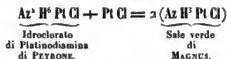
Il PEYRONE ottiene anche l'idroclorato bianco di Platinodiamina allorchè tratta l'isomero giallo del sale di MAGNUS con Ammoniaca.

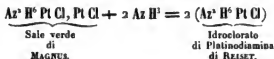
Aggredendo quindi il suo idroclorato per mezzo dell'acido solforico, azotico, ossalico o dell'iodio ricava il PEYRONE solfati, azotati, ossalati, idroiodati di Platinodiamina rimarchevoli per la loro bianchezza e purezza.

I sali di REISET possono adunque ritenersi come derivati dal sale verde di MAGNUS, mentre quelli di PEYRONE sono dedotti dall'isomero giallo del sale verde di MAGNUS. I sali di REISET sono giallicci; quelli di PEYRONE assai più bianchi; il loro aspetto esterno è affatto diverso; le rispettive loro solubilità si erano mostrate alquanto differenti ai loro autori, sicchè erano taluni indotti a credere, che queste due serie fossero isomere come i sali verde e giallo da cui derivavano. E questo era reso tanto più verosimile da alcune esperienze del PEYRONE, che parevano dimostrare essere l'isomero giallo del sale di MAGNUS il primo prodotto che si ottiene dall'azione dell'Ammoniaca sul Protocloruro di Platino

$$\mathrm{Pt\,Cl} + \mathrm{Az\,H^3} = \underbrace{\mathrm{Az\,H^3\,Pt\,Cl}}_{\text{Isomero giallo del sale di MAGNUS.}}$$

L'idroclorato di Platinodiamina di PEYRONE sarebbe quindi il prodotto dell'azione dell'Ammoniaca sovra l'isomero giallo del sale di MAGNUS

$$\underbrace{\mathrm{Az\,H^3\,Pt\,Cl}}_{\text{Isomero giallo del sale verde di MAGNUS.}} + \mathrm{Az\,H^3} = \underbrace{\mathrm{Az^2\,H^6\,Pt\,Cl}}_{\text{Idroclorato di Platinodiamina di PEYRONE.}}$$

Il sale verde di MAGNUS si ottenne dal PEYRONE aggiungendo cloruro di Platino al suo idroclorato di Platinodiamina per cui gli sembrava essere la sua origine da spiegarsi nel modo seguente:

$$\underbrace{\mathrm{Az^2\,H^6\,Pt\,Cl}}_{\text{Idroclorato di Platinodiamina di PEYRONE.}} + \mathrm{Pt\,Cl} = 2\,\underbrace{(\mathrm{Az\,H^3\,Pt\,Cl})}_{\text{Sale verde di MAGNUS.}}$$

Finalmente come la serie dei sali di REISET deriva specialmente dal sale verde di MAGNUS, pareva verosimile che la loro formazione si spiegasse come segue:

$$\underbrace{\mathrm{Az^2\,H^6\,Pt\,Cl,\,Pt\,Cl}}_{\text{Sale verde di MAGNUS.}} + 2\,\mathrm{Az\,H^3} = 2\,\underbrace{(\mathrm{Az^2\,H^6\,Pt\,Cl})}_{\text{Idroclorato di Platinodiamina di REISET.}}$$

A sciogliere affatto la questione nulla poteva essere più acconcio dell'esame cristallografico dei sali della serie di Peyrone e di quella di Reiset.

Il Peyrone, il quale ne' suoi lavori non solo ottenne ed analizzò i sali della sua serie, ma quelli ben anche della serie di Reiset ebbe la bontà di comunicarmi i bellissimi cristalli dell'una e dell'altra, che con ripetute cristallizzazioni egli ottenne. Questi cristalli sono gli stessi che egli analizzò e che servirono di base a' suoi lavori. Io mi reco a dovere di rendere qui le maggiori grazie, che per me si possono, al Professore Peyrone per l'amichevole assistenza che continuamente mi prestò in queste ricerche: assistenza tanto più nobile e commendevole, che i risultati delle medesime non riescirono favorevoli alle viste, le quali egli aveva da principio emesso in proposito.

Si descriveranno le forme cristalline di alcuni sali della serie di Reiset e di quella di Peyrone tenendo conto di alcune delle loro proprietà fisiche, e ricordando le più ovvie proprietà chimiche descritte dai loro autori. Se ne dedurrà quindi l'identità delle due serie, e paragonate poscia tali forme con quelle di alcuni sali di Argento ammoniacali, se ne trarranno alcune conclusioni importanti per la teoria dei sali ammoniacali.

CAPITOLO I.

Idroclorato di Platinodiamina.

$Az^2 H^6 Pt Cl + HO$.

§ 1.

***Preparato col metodo* Peyrone.**

Questo sale preparato dal Peyrone col metodo sovraindicato gli diede all'analisi i seguenti risultati (1), niun conto tenuto dell'acqua di cristallizzazione.

	Equivalenti	Calcolo	Analisi
Platino	1233, 26	0, 5858	0, 5818 — 0, 5852
Azoto 2 eq.....	354, 06	0, 1683	
Idrogeno 6 eq. .	75, 00	0, 0356	0, 0383 — 0, 0379
Cloro	442, 65	0, 2103	0, 2081 — 0, 2090
		1, 0000	

I cristalli sono piuttosto voluminosi avendo alcuni più di 10 millimetri di lunghezza, e 5 millimetri di larghezza.

Sistema dimetrico . 101, 001 $= 29°, 21'$
Faccie osservate .. 100, 111, 101

I cristalli esaminati sono composti dei prismi 100 terminati dall'ottaedro 111 come indica la fig. 4. Gli spigoli dell'ottaedro 111 accorrenti al vertice superiore sono qualche volta ottusati dalle faccie 101. Occorre talvolta, che quattro delle faccie dell'ottaedro 111 per esempio le anteriori siano assai più sviluppate delle quattro posteriori. L'aspetto dei cristalli si fa allora trimetrico, come indica la fig. 5.

(1) Si lasciano in questa, e nelle seguenti analisi gli stessi equivalenti citati nelle Memorie originali di Reiset e Peyrone.

Le faccie dei cristalli non ponno vantarsi di gran nitore, ed hanno aspetto simile a quello dei cristalli stati alquanto corrosi, ovvero alquanto irregolarmente ingranditi dopo la loro formazione. Le osservazioni parziali degli angoli divergono quindi assai fra loro, ma le medie di parecchie osservazioni fatte anche sovra diversi cristalli abbastanza si accordano.

§ 2.

Preparato col metodo Reiset.

Il sale esaminato venne preparato dal Petrone secondo i metodi di Reiset, e gli diede i risultati seguenti, a lato di cui si mettono anche quelli ottenuti dal Reiset stesso sopra i suoi preparati.

	Equivalenti	Calcolo	Analisi	
			Petrone	Reiset
Platino	1233,50	0,5859	0,5831 – 0,5827	0,5866 – 0,5867
Azoto 2 eq. ..	354,06	0,1682	— —	0,1676 – 0,1647
Idrogeno 6 eq.	75,00	0,0356	0,0385 – 0,0399	0,0365 – 0,0361
Cloro	442,65	0,2103	— – 0,2099	0,2093 – 0,2125
		1,0000		1,0000 – 1,0000
Acqua di cristallizz.ne	112,50	0,0507	— – —	0,0490 – 0,0485

È in piccoli prismi allungatissimi, talora isolati, talvolta invece aggruppati a ventaglio. Questi aghi sono brillanti, ma quantunque Petrone li abbia fatti cristallizzare a più riprese, essi conservano un colore giallo citrino pronunciato. Essi sono quadrangolari, ed è retto l'angolo fatto dalle faccie loro come dimostrano ripetute osservazioni.

Questi aghi si rompono assai facilmente; si potè tuttavia osservare ancora qualche cristallo intero, che si mostrava terminato ai due estremi da una faccia fortemente incurvata corrispondente a 001. La fig. 3 indica la forma di questi aghi così terminati. La piccolezza degli aghi fu di ostacolo alle osservazioni ottiche, le quali sarebbero state necessarie per determinare completamente il sistema cristallino.

§ 3.

Caratteri generali.

Quantunque le osservazioni cristallografiche non dimostrino sufficientemente l'identità del sistema cristallino dell'idroclorato di Platinodiamina del Peyrone e di quello di Reiset, esse non si riferiscono tuttavia a sistemi incompatibili fra loro. Se ora si premette, che il solfato di Platinodiamina di Peyrone è cristallograficamente identico con quello di Reiset, come fra breve si dimostrerà, siamo largamente autorizzati ad ammettere che anche i cloridrati abbiano la stessa forma e siano identici. Conchiudiamo quindi, che v'ha un solo cloridrato di Platinodiamina, la cui composizione è $Az^2 H^6 Pt Cl$, e che cristallizza con un equivalente di acqua $Az^2 H^6 Pt Cl, H O$.

Secondo il Reiset questi cristalli perdono l'acqua di cristallizzazione fra 100° e 120°, e basta infatti scaldarlo alquanto in un tubo, per vedere presto sulle pareti di questo un lieve deposito di acqua.

Questo sale reso anidro per mezzo del calore riprende presto l'acqua se esposto all'aria: ed ha osservato il Reiset che i cristalli un po' grossi allorquando dopo d'aver perduto l'acqua di cristallizzazione pel calore si vengono a raffreddare, si rompono in piccoli frammenti, che vengono gettati in ogni direzione con violenza.

Verso li 250° si svolge un sale ammoniacale, ed a 300° si ha per residuo del puro Platino metallico, il quale ove si operi in un tubo chiuso, ne riveste il fondo a guisa di sottilissima foglia, ovvero di brillante intonaco.

È piuttosto solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool assoluto e nell'etere. Ha un particolar sapore dolce amaro alquanto astringente.

Cristallizza nel tipo dimetrico 101, 001 = 29°. 21'. Faccie osservate 100, 001, 101, 111.

Combinazioni osservate 100, 111; 101 (Preparati Peyrone) 100, 001 (Preparati Reiset).

Angoli fatti dalle varie faccie del sistema cristallino

		Calcolati	Osservati
100, 010	=	90°. 0	90°. 0
100, 001	=	90°. 0	
100, 101	=	60°. 39'	

		Calcolati	Osservati
100, 011	=	90°. 0	
100, 111	=	63°. 53′	63°. 53′
001, 101	=	29°. 21′	
001, 111	=	38°. 30′	
101, 011	=	40°. 33′	
101, $\bar{1}01$	=	58°. 42′	
101, 111	=	26°. 7′	
101, $\bar{1}11$	=	62°. 12′	
111, $\bar{1}11$	=	52°. 14′	52°. 14′
111, $\bar{1}\bar{1}1$	=	77°. 0	77°. 3′

Secondo Naumann il sistema cristallino di questa sostanza deriva dalla piramide tetragonale della fig. 1, ove $\frac{0A}{0B} = a = 0,5625$, essendo $\infty P \infty, 0P, P\infty, P$ le faccie, $\left.\begin{matrix}\infty P \infty, P; P\infty \\ \infty P \infty, 0P\end{matrix}\right\}$ le combinazioni osservate.

Secondo Weiss sarebbe $a:a:c::1:1:0,5625$, e le faccie osservate $a:\infty a:\infty c$; $\infty a:\infty a:c$; $a:\infty a:c$; $a:a:c$.

Secondo Levy e Dufrenoy è forma primitiva il prisma retto a base quadrata della fig. 2 ove $a:h::1:0,5625$. Sonosi osservate le faccie M, P, b′, a′.

Non si osservarono sfaldature ben caratterizzate malgrado la grossezza di alcuni dei cristalli di Peyrone. La frattura è vetrosa concoide, lo splendore della superficie è grasso.

I cristalli di Peyrone sono quasi scolorati, quelli da lui preparati col metodo di Reiset sono invece gialli citrini. I prismi si mostrano talora attraversati da piccoli tubi disposti nel senso della loro maggiore lunghezza.

Scalfiggono l'unghia e si lasciano scalfire dal calcare.

Tagliando uno dei cristalli di Peyrone in modo, che sia terminato da due faccie parallele a 001 distanti fra loro di 5 millimetri, ed interponendolo poscia tra un polarizzatore ed un analizzatore si vede una croce nera con anelli colorati. Ciò dimostra essere veramente dimetrico il sistema cristallino della sostanza.

Se nel precedente apparato si interpone una sottile lastra di quarzo perpendicolare al suo asse, si vede che gli anelli si allargano.

CAPITOLO II.

Solfato di Platinodiamina.

§ 1.

Preparato col metodo Peyrone.

Questo sale si ottenne da Peyrone trattando l'idroclorato suo con acido solforico mediamente concentrato. La composizione dei cristalli esaminati è stabilita dalle seguenti analisi, che fece sovra di loro il Peyrone.

		Calcolo	Analisi
Platino	1233, 26	0, 5448	0, 5433 — 0, 5442
Azoto 2 eq. ..	354, 06	0, 1564	
Idrogeno 6 eq.	75, 00	0, 0331	0, 0359 — 0, 0341
Ossigeno......	100, 00	0, 0443	
Acido solforico.	501, 18	0, 2214	0, 2233 — 0, 2220
		1, 0000	

I cristalli sono discretamente voluminosi e di una particolare bellezza.

Sistema dimetrico 101, 001 $=45°, 47'$. Faccie osservate 001, 111, 201.

I cristalli esaminati sono in tavole quadrangolari ad orli aguzzati dalle faccie 111 come nella fig. 8. Oppure sono in ottaedri pronunciati tronchi nei vertici superiore ed inferiore dalle faccie 001 come nella fig. 10, e tronchi qualche volta nei loro vertici laterali dalle faccie 201 come nella fig. 11.

I cristalli che si aggruppano sotto il primo tipo hanno una delle faccie 001 striata come nella fig. 9, ed un po' disposta a tramoggia, mentre la faccia opposta è unita, e non mostra traccia di simile disposizione. Inoltre le faccie dell'ottaedro che sono adiacenti alla faccia 001 striata sono assai meno sviluppate delle faccie opposte adiacenti a $00\bar{1}$ unita. Riferisce il Peyrone, che questi cristalli si sono formati alla superficie del liquido in modo da essere 001 nella parte superiore, sino a che il loro crescente peso li travolse al fondo del vaso contenente il liquido di cristallizzazione.

I cristalli invece che si aggruppano secondo il tipo delle figure 10 e 11 hanno quasi sempre una delle faccie dell'ottaedro molto più sviluppata delle altre, come per esempio $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ nella fig. 12. Tale faccia è allora striata parallelamente alli sei spigoli, che la terminano, e depressa verso il suo centro in modo da riescire molto meno perfetta della faccia 001 nella fig. 9. Delle faccie 201 sono assai sviluppate quelle opposte a $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, mentre sono appena indicate, e per lo più mancano affatto quelle che gli sono adiacenti, come succede nel cristallo rappresentato nella fig. 12.

Gli angoli misurati sovra parecchi cristalli anche bellissimi differiscono per lo più di alcuni minuti. Le differenze salgono talvolta, ed anche eccedono 10'. Di ciò può essere causa l'imperfetto nitore delle immagini riflesse dalle faccie, ma egli è pur da temersi, che la costanza degli angoli dei cristalli sia ben lungi dall'essere verificata dal fatto con rigore, e debba rilegarsi fra le leggi di approssimazione, che sempre si enunciano all'origine di una scienza.

Le medie di parecchie osservazioni fatte sovra diversi cristalli vanno meglio d'accordo, come appare dal quadro degli angoli calcolati ed osservati, che più lungi si trova. Alcune delle variazioni di angolo osservate sono rimarchevoli, perchè potrebbero accennare a prima vista ad un sistema cristallino meno regolare del dimetrico.

Per esempio nel cristallo della fig. 12 si trovò l'angolo $00\bar{1}$, $02\bar{1}$ prossimamente eguale a $00\bar{1}$, $20\bar{1}$, ma entrambi sono minori di 001, 021, e 001, 201 anche prossimamente eguali fra loro. Ma del resto neppure le faccie, che dovrebbero essere parallele sono rigorosamente a 180° le une dalle altre, e sovra questi fatti di variazioni di angolo nulla si può asserire senza una numerosa serie di precise e difficili osservazioni.

§ 2.

Preparato col metodo Reiset.

I cristalli esaminati vennero preparati dal Peyrone, che si procurava prima l'idroclorato di Platinodiamina col metodo Reiset, e da cui otteneva poscia il solfato aggredendolo con acido solforico mediocremente allungato. La loro composizione è dimostrata dalle seguenti analisi di Peyrone a cui si aggiungono per confronto quelle di Reiset sovra i suoi preparati.

		Calcolo	Petrone	Reiset
Platino	1233, 26	0, 5448	0, 5419 —	0, 5450 – 0, 5433
Azoto 2 eq. ..	334, 06	0, 1564	— —	0, 1552 —
Idrogeno 6 eq.	75, 00	0, 0331	0, 0380 – 0, 0373	0, 0358 —
Ossigeno......	100, 00	0, 0443	— —	— —
Acido solforico.	501, 18	0, 2214	0, 2220 – 0, 2195	0, 2194 —
		1, 0000		

Il sistema cristallino di questo sale è affatto identico con quello del sale di Petrone, ma l'aspetto dei cristalli è ben diverso. Si mostra infatti il solfato di Reiset in prismi incurvati terminati ai due estremi dalle faccie di 201 con piccole facciuzze di 111 e 001 come nella fig. 15. Ovvero esso è in cristalli formati per una parte dall'ottaedro 201 assai sviluppato con piccole smussature 111, 001, e terminati dall'altra da una larga faccia $00\bar{1}$ come nella fig. 13. In un piccolo cristallo così formato si trovarono traccie distinte delle faccie 110, come indica la fig. 14.

Si rinvenne inoltre il geminato della fig. 16. L'angolo delle faccie 201, che mutuamente si guardano, si trovò di circa 4° ½. Si può quindi ritenere, che sia [703] l'asse di geminazione. Infatti in tale ipotesi l'angolo delle faccie 201, che si stanno dirimpetto, dovrebbe essere di 4°, 22'. L'angolo fatto dagli assi dei due gemelli sarebbe di 132°. 27'. L'esemplare esaminato è del resto assai irregolare ad eccezione di alcune faccie delle sue punte.

Le faccie di 201 e 111 sono piane e brillanti. È discretamente perfetta la faccia 001 adiacente alla punta ottaedrica formata da 201. Ma le faccie del prisma 100 e quella della base $00\bar{1}$ non accompagnata da punta ottaedrica sono in ogni verso rotondate senza essere striate. Si è cercato di indicare questo curiosissimo abito dei cristalli nella fig. 13. L'incurvatura delle faccie del prisma non è sempre la stessa in tutti i sensi, sicchè qualche volta i cristalli sembrano a prima vista appartenere al sistema trimetrico.

I cristalli della fig. 15 sono ordinariamente meno spessi in un senso, che nell'altro, ed hanno allora più aspetto di piccoli bacilli o grani amorfi, che non di cristalli regolari. Mancano spesso parecchie delle faccie 201 e 111, che si dovrebbero rinvenire ai loro estremi. Ciò non ostante, e malgrado la curvatura talor grande delle faccie del prisma 100, quelle di tali faccie 201 e 111, che si trovano, sono sempre nitide e piane.

Malgrado il nitore delle faccie ottaedriche terminanti i cristalli, gli angoli fatti dalle faccie omologhe sono ben lungi dal riescire eguali, come

vorrebbe la fatta ipotesi del sistema dimetrico. Si ebbero misure dell'angolo 201, 021, le quali differiscono tra loro di quasi 30'. Tuttavia siccome la natura del sistema cristallino è messa fuori di dubbio dalle osservazioni ottiche, voglionsi attribuire questi divarii al poco rigore con cui si trova verificata in realtà la legge di connessione delle forme cristalline di una stessa sostanza, od all'imperfezione dei cristalli di cui ragioniamo.

La media degli angoli 201, 021 che si osservarono fu di 79°, 4' invece di 78°, 58' che risultano dalle osservazioni dei cristalli preparati col metodo PEYRONE. La media degli angoli 201, $\bar{2}01$ fu di 128°, 18' invece di 128°, 7'. Ciò basta tuttavia per permetterci di conchiudere che il sistema cristallino del solfato di PEYRONE è identico con quello di REISET, e siccome anche le loro composizioni sono identiche, potremo considerare tali sali come corpi identici.

§ 3.

Caratteri generali.

Il solfato di Platinodiamina ha una composizione espressa dalla formola **$Az^2 H^6 Pt O, S O^3$**.

Scaldato in un tubo chiuso svolge un sale ammoniacale, che riveste le pareti del tubo, e dà per residuo un intonaco od una sottilissima foglia di Platino.

Il REISET trova che esso si scioglie in 32 parti di acqua a $+16°$ ed in una minore quantità di acqua se bollente. Il PEYRONE trova invece che sono necessarie da 50 a 60 parti di acqua bollente per scioglierlo. È insolubile nell'alcool: è solubile nell'acido solforico allungato, da cui si depongono secondo PEYRONE fiocchi bianchi, i quali a parer suo dovrebbero essere un solfato acido di Platinodiamina, e che sciolti nell'acqua cedono il loro eccesso di acido, lasciando poi cristallizzare il solfato neutro. Il REISET discorre invece di lamelle scagliose, le quali facilmente diventano opache all'aria perdendo un equivalente d'acqua, e che sarebbero **$Az^2 H^6 Pt O, S O^3 + H O$**.

Sistema dimetrico 101, 001 $=$ 45°. 47' e perciò non molto lontano dal monometrico. Faccie osservate 100, 001, 110, 201, 111. Combinazioni osservate 001, 111; 021 (Preparati PEYRONE), 100, 001, 021; 110, 111 (Preparati REISET). Geminato ad asse di geminazione [703] ovvero a faccia di geminazione $\bar{3}07$. Angoli fatti dalle varie faccie

		Calcolo	Osservazioni
100, 010	=	90°. 0	
100, 001	=	90°. 0	
100, 110	=	45°. 0	
100, 201	=	25°. 57′	25°. 56′
100, 021	=	90°. 0	
100, 111	=	54°. 22′	
001, 110	=	90°. 0	
001, 201	=	64°. 3′	64°. 4′
001, 111	=	55°. 28′	55°. 30′
110, 201	=	50°. 31′	
110, 111	=	34°. 32′	
110, $\bar{1}11$	=	90°. 0	
201, 021	=	78°. 58′	79°.
201, $\bar{2}01$	=	128°. 7′	128°. 8′
201, 111	=	39°. 29′	39°. 30′
201, $\bar{1}11$	=	106°.	105°. 55′
111, $\bar{1}11$	=	71°. 16′	71°. 15′
111, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	=	110°. 57′	111°. 1′
Assi dei geminati [703]	=	132°. 27′	

Secondo Naumann il sistema cristallino di tale sostanza deriverebbe dalla piramide tetragonale della fig. 6 ove $\frac{0A}{0B} = a = 1,0278$, essendo $\infty P \infty, 0P, \infty P, 2P\infty, P$ le faccie osservate, e

le combinazioni $\begin{cases} 0P, P; 2P\infty \\ \infty P\infty, 0P, 2P\infty; \infty P, P \end{cases}$.

Secondo Weiss sarebbe $a:a:c::1:1:1,0278$, e le faccie osservate $a:\infty a:\infty c; \infty a:\infty a:c; a:a:\infty c; a:\infty a:2c; a:a:c$.

Secondo Levy e Dufrenoy sarebbe forma primitiva il prisma retto a base quadrata della fig. 7 ove $a:h::1:1,0278$, e le faccie osservate sarebbero $M, P, h', b^{\frac{1}{2}}, a'$.

Le faccie 201 dei cristalli di Peyrone e del Reiset presentano quel particolare genere di emiedria, che lo Scacchi (1) chiama *indeterminata*.

La faccia $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ della fig. 12 sembra essere quella per cui il cristallo aderiva alle pareti del vaso contenente il liquido di cristallizzazione. Questo esempio conferma quindi le viste del valente Mineralista Napole-

(1) A. Scacchi - Ricerche intorno ai cristalli emiedrici. Nuovo Cimento, tom. 1, pag. 169.

tano, che cioè *le emiedrie indeterminate si manifestano secondo il punto col quale i cristalli si attaccano ai diversi corpi, che loro servono di sostegno.* Solo il maggior numero di faccette non sarebbe qui dalla parte per cui il cristallo aderisce al sostegno, come risulterebbe dalle osservazioni dello Scacchi.

La emiedria indeterminata che si mostra nei cristalli di Reiset fig. 13 e 14 è assai rimarchevole non solo per l'abito curioso, che essa imprime agli individui su cui si mostra, ma anche per l'immenso divario, che corre fra la perfezione delle faccie della punta, e quella delle faccie del prisma laterale e della base inferiore. La perfezione delle prime, cioè di 201 e 111 incomparabilmente maggiore di quella delle ultime mostra, che le risultanti delle forze, le quali determinano le molecole del cristallo a disporsi parallelamente a 201 ovvero a 111 sono di un ordine superiore rispetto a quelle che le determinano ad essere parallele a 100. Rimane quindi confermato anche in questo esempio quello, che già si osservava nei cristalli di Argento rosso (1). Si hanno infatti corpi i quali sono in parte perfetti cristalli, ed hanno per altra parte più aspetto di corpi amorfi, che non di cristalli regolari, sicchè ben meritano il nome che allora si proponeva di *semicristalli.*

Il rotondamento di alcune delle faccie dei cristalli preparati col metodo di Reiset dimostra quello che tutti i caratteri esterni concorrono a provare, essere cioè i cristalli preparati col metodo di Peyrone assai più puri e perfetti, che non quelli preparati col metodo Reiset.

La sfaldatura 001 è nitidissima ed assai pronunciata. Esiste anche la sfaldatura 111 piuttosto nitida, ma essa è assai più difficile ad ottenersi. Le altre fratture hanno un aspetto vetroso pronunciatissimo.

I cristalli preparati col metodo Peyrone sono bianchissimi ed assai trasparenti, ad eccezione di alcuni alquanto opachi o per traccie di materia lievemente bigia, ovvero per una certa disposizione a tramoggia che si prosegue nell'interno. Quelli preparati col metodo di Reiset sono alquanto giallicci e di molto minore trasparenza.

Scalfiggono il gesso e l'unghia, ma si lasciano scalfire dal calcare.

I cristalli preparati con entrambi i metodi, se esaminati fra un polarizzatore ed un analizzatore mostrano una croce nera con anelli colorati ad essa concentrici, i quali si allargano ove si aggiunga una lastra di quarzo.

---

(1) Sulle forme cristalline dell'Argento rosso. — Quadro delle forme cristalline dell'Argento rosso, del Quarzo e del Calcare. Nuovo Cimento, 1856, tom. III, pag. 357.

CAPITOLO III.

Azotato di Platinodiamina.

$Az^2 H^6 Pt O, Az O^5$.

---

§ UNICO.

Preparato col metodo* REISET *e sue proprietà.

Non si poterono esaminare altri cristalli, che quelli preparati col metodo REISET, perchè il PEYRONE non conservava più alcun esemplare di quelli preparati col suo metodo.

La sua composizione è espressa dalla formola $Az^2 H^6 Pt O, Az O^5$, come dimostrano le seguenti analisi fatte sugli esemplari esaminati da PEYRONE, a cui si aggiungono anche quelle fatte da REISET sovra i suoi preparati.

	Equivalenti	Calcolo	Analisi	
			PEYRONE	REISET
Platino.......	1233, 26	– 0, 5055	0, 5032 – 0, 5054	0, 5066 – 0, 5083
Azoto 3 eq. ..	531, 09	– 0, 2177	0, 2168 – —	0, 2187
Idrogeno 6 eq.	75, 00	– 0, 0307	0, 0321 – 0, 0320	
Ossigeno 6 eq.	600, 00	– 0, 2461		
		1, 0000		

Scaldato in un tubo svolge prima alcuni vapori di sali ammoniacali, indi piglia fuoco a guisa di polvere da fucile, lascia un residuo di Platino ed ammanta di un deposito acqueo le pareti del tubo.

Secondo PEYRONE si scioglie in 10 parti di acqua bollente.

Ha un sapore salino dolcigno alquanto nauseante e mordente.

Sistema monoclino 100, 101 $=$ 38° 59′ 010, 111 $=$ 57° 22′ $\bar{1}01$, 001 $=$ 28° 12′.

Faccie osservate 100, 010, 001, 110, 101, $\bar{1}01$, 011, $\bar{3}08$, $\bar{1}11$, $\bar{1}22$, 221; ove 011 e $\bar{1}11$ sono talora emiedriche a faccie parallele. Vedi la

proiezione stereografica di tali faccie nella fig. 28 e la proiezione Quenstedtiana nella fig. 27.

Combinazioni osservate

100, 110, $\bar{1}11$; 001, $\bar{1}01$ (fig. 23)
100, 110, 011
100, 110, π $\bar{1}11$, π 011 (fig. 24)
100, 110, 011, $\bar{1}11$; 010, $\bar{1}22$, 001, $\bar{1}01$, $\bar{3}08$ (fig. 20, 21, 22, 25)
100, 110, 221 ecc. (fig. 26).

Angoli tra le varie faccie

	Calcolati	Osservati
100, 010 =	90°	
100, 001 =	67°. 11′	
100, 110 =	51°. 19′	51°. 19′
100, 101 =	38°. 59′	38°. 43′
100, $\bar{1}01$ =	111°. 31′	
100, 011 =	73°. 34′	72°. 53′
100, $\bar{3}08$ =	83°. 26′	82° ½ circa
100, $\bar{1}11$ =	105°. 28′	105°. 27′
100, $\bar{1}22$ =	89°. 28′	90°. circa
100, 221 =	47°. 53′	49°. circa
010, 001 =	90°. 0′	
010, 110 =	38°. 41′	
010, 001 =	90°	
010, $\bar{1}01$ =	90°	
010, 011 =	46°. 50′	
010, $\bar{3}08$ =	90°	
010, $\bar{1}11$ =	46°. 37′	
010, $\bar{1}22$ =	44°. 30′	
010, 221 =	47°. 53′	
001, 110 =	75°. 59′	
001, 101 =	28°. 12′	
001, $\bar{1}01$ =	44°. 20′	
001, 011 =	43°. 10′	
001, $\bar{3}08$ =	16°. 15′	
001, $\bar{1}11$ =	58°. 40′	
001, $\bar{1}22$ =	49°. 30′	
001, 221 =	55°. 50′	

	Calcolati	Osservati
$110, \bar{1}10$ =	77°. 22′	77°. 22′
$110, 101$ =	60°. 56′	
$110, \bar{1}01$ =	103°. 15′	
$110, 011$ =	44°. 41′	
$110, 01\bar{1}$ =	69°. 4′	
$110, \bar{3}08$ =	85°. 54′	
$110, \bar{1}11$ =	68°. 17′	68°. 7′
$110, 11\bar{1}$ =	45°. 21′	45°. 19′
$110, \bar{1}22$ =	55°. 46′	
$110, 12\bar{2}$ =	56°. 21′	
$110, 221$ =	20°. 9′	19°. circa
$110, \bar{2}2\bar{1}$ =	79°. 58′	
$101, \bar{1}01$ =	72°. 32′	
$101, 011$ =	50°	
$101, \bar{3}08$ =	44°. 27′	43°. 47′
$101, \bar{1}11$ =	77°. 24′	
$101, \bar{1}22$ =	63°. 22′	
$101, 221$ =	46°. 19′	
$\bar{1}11, 11\bar{1}$ =	92°. 55′	92°. 54′

Secondo Naumann il sistema cristallino di questa sostanza deriverebbe dalla piramide monoclina della fig. 18 ove **0A**:**0B**:**0C**::**a**:**b**:**c**:: 1,3549: 1 : 1,0177; **A0B** = γ = 112°, 48′½.

Le faccie osservate sarebbero ∞₱∞, ∞₱∞, 0P, ∞P, +₱∞, −₱∞, +₱∞, $-\frac{3}{8}$₱∞, −P, −₱2, +2P .

Le combinazioni osservate essendo

∞₱∞, ∞P, −P; 0P, −₱∞ (fig. 23)

∞₱∞, ∞P, +₱∞

∞₱∞, ∞P, $\frac{-P}{2}$, $\frac{+₱∞}{2}$ (fig. 24)

∞₱∞, ∞P, +₱∞, −P; ∞₱∞, −₱2, 0P, −₱∞, $-\frac{3}{8}$₱∞
(fig. 20, 21, 22, 25)

∞₱∞, ∞P, +2P ecc. (fig. 26).

Secondo Weiss sarebbe fig. 18. **0B**:**0C**:**0A**::**a**:**b**:**c**:: 1,3549 : 1 : 1,0177; **aoc** = 112°, 48′½ .

Le faccie osservate essendo

$a : \infty b : \infty c ; \infty a : b : \infty c ; \infty a : \infty b : c ;$
$a : b : \infty c ; a : \infty b : c ; - a : \infty b : c ; \infty a : b : c ;$
$- 8 a \infty b : 3 c ; - a : b : c ; - 2 a : b : c ; a : b : 2 c .$

Secondo LEVY e DUFRENOY sarebbe forma primitiva il prisma romboidale obliquo della fig. 19 ove $M,M = 77^{\circ}.22'$. $M,P = 75^{\circ},59'$ $b : h :: 1,684 : 1,0177$.

Le faccie osservate avrebbero per simbolo h', g', P, M, o', a', e', $a^{\frac{8}{3}}, b^{\frac{1}{2}}, b' d^{\frac{1}{3}} g^{\frac{1}{2}}, b^{\frac{1}{4}}$.

I cristalli di azotato di Platinodiamina, che si esaminarono, sono in generale assai sottili, discretamente larghi, ma sovrattutto di lunghezza relativamente assai grande. La faccia 100 che è soprattutto sviluppata in questi cristalli ha splendore alquanto perlaceo, ed è talvolta assai nitida. Si osservano sovra di essa lievissime strie [010], [001] e [011]. Le altre faccie le quali sono assai meno sviluppate hanno aspetto vetroso. Le laminette cristalline osservate hanno i loro orli nel senso della maggiore lunghezza aguzzati dalle faccie 110, ed i loro estremi sono per lo più terminati da una piramide composta di 011 e $\bar{1}11$, come dimostra la fig. 20. Le faccie $\bar{1}11$ sono sempre più nitide delle 011.

Lo spigolo fra 110 e $\bar{1}10$ è qualche volta ottusato da una piccolissima facciuzza 010 come nella fig. 21, e gli spigoli della piramide, che termina i cristalli, sono anche talora ottusati dalle faccie $\bar{1}22$, 001, $\bar{1}01$ come nella fig. 22. Si trovano però tal fiata sviluppate solo le faccie $\bar{1}11$ come nella fig. 23. Qualche altra volta succede invece, che si abbiano solo le analoghe faccie di 011. Si osservò inoltre la faccia $\bar{3}08$ appena additata, come nel cristallo della fig. 25, e la faccia 221 piuttosto sviluppata, come nel cristallo della fig. 26, i cui estremi sono rotti secondo le faccie di sfaldatura. Le varie faccie del prisma 110 sono qualche volta assai irregolarmente sviluppate, e manca talvolta qualcuna di esse. È spesso anche più distinta la differenza di sviluppo delle varie faccie delle forme 011 e $\bar{1}11$. Tale divario di sviluppo giunge perfino ad assumere il carattere di una vera emiedria a faccie parallele, come nel cristallo della fig. 24. Ivi trovansi infatti solo due delle quattro faccie relative a $\bar{1}11$ e due relative a 011.

I cristalli un po' regolari e completi delle fig. 21, 22 e 23 hanno più apparenza di trimetrici, che non di monoclini, ed infatti gli angoli 100, 011 e $\bar{1}00$, $\bar{1}11$ non differiscono molto fra loro. Quindi è

che si potrebbe riferire il sistema cristallino di questa sostanza a tre assi quasi ortogonali fra loro. La proiezione stereografica della fig. 28 indica assai bene la tendenza, che mostrano le varie faccie ad essere quasi simmetricamente disposte attorno ad una perpendicolare al diametro 100, $\bar{1}00$. Ma la sfaldatura 101 è troppo distinta per darle il simbolo 301 come risulterebbero da assi così scelti.

Si potrebbero invece assumere gli assi **0 X** ed **0 Y** paralleli alla sfaldatura il cui simbolo è ora 101, e che avrebbe in tal caso il simbolo 001. È sovente consuetudine dei cristallografi l'assumere una faccia di sfaldatura per base dei prismi monoclini, ma nel nostro caso la forma dei cristalli, che si osservarono, non avrebbe niuna apparente analogia col prisma, da cui si vorrebbero derivare.

I cristalli sono alquanto pieghevoli, massime nel senso della loro maggiore lunghezza.

La sfaldatura 101 è nitidissima, quantunque nello svilupparla spesso succeda, che si ottenga una faccia alquanto incurvata sovrattutto a cagione della flessibilità dei cristalli. La rottura delle lamelle cristalline va sempre accompagnata da una inflessione delle parti del cristallo vicine alla rottura, sicchè malgrado il nitore della sfaldatura si trovano dei divarii notevolissimi negli angoli, che si ponno misurare fra tale faccia e 100. La sfaldatura 100 è egualmente nitida, e conserva un aspetto alquanto perlaceo.

Si mostra anche una sfaldatura 001, ma incomparabilmente meno nitida.

I cristalli si rompono inoltre facilmente parallelamente alla zona [011]. Ma stante la piccolezza dei cristalli non si potè riconoscere a quali faccie possa tale sfaldatura essere parallela.

I cristalli sono alquanto giallicci e poco trasparenti.

Scalfiggono il gesso, ma si lasciano scalfire dall'unghia. Sono però meno duri del calcare.

CAPITOLO IV.

Conclusioni.

§ 1.

***Identità delle serie dei sali di Platinodiamina di* Reiset *e* Peyrone.**

L'assoluta identità del sistema cristallino del solfato di Platinodiamina preparato col metodo Peyrone con quello preparato col metodo Reiset, e la niuna incompatibilità delle forme osservate nei cloridrati di Platinodiamina preparati con ciascuno dei due metodi bastano per accertare, che non solo le serie di sali di Reiset e Peyrone hanno la stessa composizione chimica, ma ben anco la stessa forma cristallina. Rimane quindi stabilito, che la serie di sali la quale si ottiene trattando il sale verde di Magnus $Az H^3 Pt Cl$ coll'ammoniaca è la stessa della serie di sali che si ottiene trattando invece con Ammoniaca l'isomero giallo del sale verde di Magnus.

§ 2.

Isomorfismo dei sali ammoniacali di Argento coi sali di Platinodiamina.

Mitscherlich ha determinato fino dal 1828 (1) la forma cristallina del Solfato, Seleniato e Cromato di Argento ammoniacali, che egli otteneva sciogliendo in Ammoniaca concentrata precipitati di Solfato, Seleniato e Cromato di Argento.

L'immortale scopritore dell'isomorfismo trova, che questi sali cristallizzano nel tipo dimetrico, che sono completamente isomorfi, ed hanno la forma della fig. 17. Sono prismi quadrati 100, 001 coi loro spigoli

---

(1) Poggendorf - *Annalen der Physik und Chemie.* 1828, tom. xii, pag. 141. — Rammelsberg - *Krystallographische Chemie.* 1855, pag. 246, 248, 269.

verticali ottusali dalle faccie 110 e mostranti ai loro estremi facciuzze, che variando alquanto la notazione adottata da MITSCHERLICH si indicarono nella figura come relativa all'ottaedro 112.

MITSCHERLICH misurò gli angoli seguenti:

Solfato di Argento ammoniacale	110, 112	$= 53^\circ$
Seleniato di Argento ammoniacale	110, 112	$= 52^\circ, 44'$
Cromato di Argento ammoniacale	110, 112	$= 52^\circ, 13'$

Indi risulta, che i sistemi cristallini di tali sali ponno derivare dai seguenti dati:

Solfato di Argento ammoniacale	100, 101	$= 46^\circ, 49'$
Seleniato di Argento ammoniacale	100, 101	$= 47^\circ, 6'$
Cromato di Argento ammoniacale	100, 101	$= 47^\circ, 38'$

Ora il Solfato di Platinodiamina cristallizza nel sistema dimetrico, e si ha 100, 101 $= 45^\circ, 47'$. Conchiudiamo, che il Solfato di Platinodiamina, ed il Solfato, Seleniato e Cromato di Argento ammoniacale sono isomorfi. I citati sali ammoniacali di Argento sono da pressochè tutti i Chimici considerati come sali doppii, la cui composizione essi dimostrano coll'una e coll'altra delle seguenti formole:

Solfato di Argento amm.le $AgO, SO^3 + 2AzH^3 = AzH^3, SO^3 + AzH^3, AgO$
Seleniato di Argento amm.le $AgO, SeO^3 + 2AzH^3 = AzH^3, SeO^3 + AzH^3, AgO$
Cromato di Argento amm.le $AgO, CrO^3 + 2AzH^3 = AzH^3, CrO^3 + AzH^3, AgO$.

Se ora si paragona la composizione di questi sali con quella del Solfato di Platinodiamina, si trova, che sono composti dello stesso numero di atomi, e come sono isomorfi, forza egli è pure il conchiudere, che debbano avere la stessa disposizione molecolare.

Vogliono adunque i citati sali di Argento essere considerati come sali semplici composti di un atomo di acido unito ad un atomo di una base Az^2H^6AgO isomorfa coll'ossido di Platinodiammonio. Ed ove si volesse ritenere per ora la nomenclatura adottata dal MÜLLER per i sali ammoniacali di Palladio, dovressimo dire, che i citati sali di Argento sono a base di *Argentodiamina*, ed esprimerne la composizione nel modo seguente:

Solfato di Argentodiamina = $Az^2 H^6 Ag O, S O^3$
Seleniato di Argentodiamina = $Az^2 H^6 Ag O, Se O^3$
Cromato di Argentodiamina = $Az^2 H^6 Ag O, Cr O^3$

Sono conosciuti altri sali ammoniacali di Argento, a due equivalenti di Ammoniaca, ma la loro forma cristallina non è ancora stata studiata. Non si può quindi nulla asserire di certo nè sovra gli altri sali ammoniacali di Argento, che i Chimici ottennero, e tanto meno sovra quelli che restano a prodursi.

Mi pare tuttavia, che il citato isomorfismo ci autorizzi a conchiudere essere probabilissimo, *che si abbia ad ottenere una serie di sali ammoniacali di Argento a due equivalenti di Ammoniaca, la quale debba considerarsi come una serie di sali semplici a base di Argentodiamina* $Az^2 H^6 Ag O$, *ed isomorfa colla serie dei sali di Platino di* Reiset e Peyrone, *a base di Platinodiamina* $Az^2 H^6 Pt O$.

Si sa inoltre, che mettendo potassa nella dissoluzione di un sale ammoniacale di Argento si precipita l'Argento fulminante. Questo è composto di Argento, Azoto, secondo alcuni anche di Idrogeno, e finalmente secondo altri anche di Ossigeno. Non potrebbe essere questo l'ossido di Argentodiammonio? Non sarebbe egli il corrispondente dell'ossido di Platinodiammonio di Reiset, e del Palladiammonio di Müller?

§ 3.

Probabile analogia de' varii sali metallici a due equivalenti di Ammoniaca.

Si conoscono specialmente dopo i lavori di Kane (1) parecchi sali composti di un sale metallico semplice unito a due equivalenti di Ammoniaca. Voglionsi specialmente annoverare il Zinco, il Cadmio, il Cobalto, il Nichelio, il Rame e l'Argento fra i metalli, che somministrano parecchi di questi sali ammoniacali.

Non mi pare improbabile, che la costituzione molecolare di tutti questi

(1) Robert Kane - *Recherches sur la nature et la constitution des composés d'Ammoniaque.* — *Annales de Chimie et Physique* 1839. Tom. 72, pag. 225.

sali abbia ad essere la stessa dei sali di Platinodiamina di REISET e PEYRONE, e dei sali di Palladiamina di MÜLLER (1).

L'isomorfismo di alcuni sali ammoniacali di Argento coi sali di Platinodiamina, di cui si discorse nel precedente paragrafo, rende quasi certa per essi tale analogia di costituzione molecolare, e fa vedere che vanno considerati come sali di Argentodiamina. Ma se questa analogia di costituzione può dimostrarsi per i sali ammoniacali di Argento, essa può fin qui solo presumersi per gli altri. Le forme di alcuni di questi sali sono state studiate da RAMMELSBERG, MARIGNAC ed ERDMANN, ma non possono paragonarsi a quelle dei corrispondenti sali di Platinodiamina a cagione dei diversi equivalenti di acqua che li accompagnano nella cristallizzazione.

Il quadro seguente dà un'idea dei principali sali stati fin qui formati, e delle determinazioni cristallografiche, che ne furono fatte in paragone dei corrispondenti sali di Platinodiamina e Palladiamina. Si adotta per semplicità la nomenclatura, che risulterebbe per tali sali ove la presente analogia venisse ad avverarsi.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.* Tom. LXXXVI, pag. 341. — *Annales de Chimie et de Physique* 1854. 3.ª serie, vol. 40, pag. 321. — LIEBIG und KOPP - *Iahresbericht über die Fortschritte der Chemie* etc. 1853, pag. 382.

	Base	Composizioni del Sale	Sistema cristallino	Osservatore
Cloridrati di	Zincodiamina	$Az^2 H^6 Zn Cl + HO$		
	Cobaltodiamina	$Az^2 H^6 Co Cl$		
	Nicheliodiamina	$Az^2 H^6 Ni Cl + 4HO$	Monometrico	Erdmann (1)
	Cuprodiamina	$Az^2 H^6 Cu Cl + HO$	Piccoli ottaedri o prismi quadrati terminati da ottaedri	Kane (2)
	Platinodiamina	$Az^2 H^6 Pt Cl + HO$	Dimetrico	Sella
	Palladiamina	$Az^2 H^6 Pd Cl + HO$		
Iodidrato di	Zincodiamina	$Az^2 H^6 Z I$	Trimetrico	Rammelsberg (3)
	Platinodiamina	$Az^2 H^6 Pt I$		
	Palladiamina	$Az^2 H^6 Pd I$		
Solfato di	Zincodiamina	$Az^2 H^6 ZnO, SO^3 + HO$		
	Nicheliodiamina	$Az^2 H^6 NiO\ SO^3 + HO$		
	Cuprodiamina	$Az^2 H^6 CuO, SO^3 + HO$	Trimetrico	Marignac (4)
	Argentodiamina	$Az^2 H^6 AgO, SO^3$	Dimetrico	Mitscherlich (5)
	Platinodiamina	$Az^2 H^6 PtO, SO^3$	Dimetrico	Sella
Seleniato di	Argentodiamina	$Az^2 H^6 AgO, Se O^3$	Dimetrico	Mitscherlich (5)
Cromato di	Argentodiamina	$Az^2 H^6 AgO, Cr O^3$	Dimetrico	Mitscherlich (5)
Azotato di	Nicheliodiamina	$Az^2 H^6 NiO, Az O^5 + HO$	Monometrico	Rammelsberg (6)
	Cuprodiamina	$Az^2 H^6 CuO, Az O^5$		
	Platinodiamina	$Az^2 H^6 PtO, Az O^5$	Monoclino	Sella

(1) Rammelsberg - *Krystallographische Chemie* p. 216. Ivi la composizione è indicata con un equivalente di acqua $Ni Cl + 2 Az H^3 + aq$. — Grailich - *Krystallographie von Miller*, p. 49. Indica questo sale con quattro equivalenti di acqua $Ni Cl + 2 Az H^3 + 4 H O$. — Berzelius - *Traité de Chimie*. Paris 1847. Tom. IV, p. 19, dice invece, che tale sale è anidro. Nell'incertezza in cui sono per non avere a disposizione il lavoro originale di Erdmann, mi attengo al libro il più recente, a quello di Grailich.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 1839, tom. 72, pag. 274.

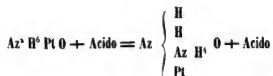
(3) Rammelsberg - *Krystallographische Chemie*, pag. 217.

(4) Marignac - *Recherches sur les formes cristallines et la composition chimique de divers sels. Annales des Mines*. 5.ª Serie, tom. IX, pag. 26.

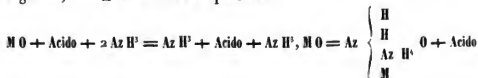
(5) Poggendorf - *Annalen der Physik und Chemie*, 1828, tom. XII, pag. 141.

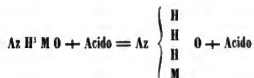
(6) Rammelsberg - *Krystallographische Chemie* pag. 248. Attribuisco al Rammelsberg tale determinazione perchè non è ivi citato altro autore, come in ogni caso si fa in tale classico trattato.

Alcuni moderni chimici considerano i sali di Platinodiamina e Palladiamina siccome aggruppantisi sotto il tipo dei corrispondenti sali ammoniacali semplici, come risulta dalla seguente scomposizione:

$$Az^2 H^6 Pt O + Acido = Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ Az\ H^4 \\ Pt \end{matrix} \right. O + Acido$$

Cosicchè la base di tali sali sarebbe un ossido di un certo Ammonio, in cui un equivalente di Idrogeno è sostituito da un equivalente di Platino, ed un secondo equivalente di Idrogeno sostituito da un equivalente di Ammonio. E neppure è nuova l'idea di considerare i sali ammoniacali degli altri metalli anche come aggruppantisi sotto il tipo dei sali ammoniacali semplici nel modo predetto.

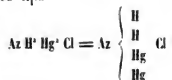
Egli è mio debito di citare specialmente fra i propugnatori di questa teoria il Piria. Io trovo nelle note del suo corso di Chimica organica a Pisa, che tutti questi sali metallici ammoniacali voglionsi considerare come formanti parte del tipo dei sali semplici di Ammoniaca nel modo seguente, ove M è un metallo qualsiasi.

$$M O + Acido + 2 Az H^3 = Az H^3 + Acido + Az H^3, M O = Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ Az\ H^4 \\ M \end{matrix} \right. O + Acido$$

Sotto questo stesso tipo vengono ad aggrupparsi i sali di Platinamina di Reiset e Palladamina di Müller, la cui composizione generale è

$$Az H^3 M O + Acido = Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ M \end{matrix} \right. O + Acido$$

In questi sali un solo equivalente di Idrogeno sarebbe sostituito da un equivalente di metallo.

E fin d'allora emetteva il Piria la speranza, che si avessero a poter fare altri sali, in cui non un solo equivalente di idrogeno dell'Ammonio,

ma parecchi avessero ad essere sostituiti da corrispondenti equivalenti metallici. E così ad esempio il precipitato bianco di Mercurio si aggruppa anche sotto questo stesso tipo

$$Az\,H^2\,Hg^2\,Cl = Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \\ Hg \\ Hg \end{array} \right. Cl$$

Siccome ora egli ammette ancora, che si possa mettere al posto di una o più molecole dell'idrogeno dell'Ammonio anche molecole non solo di metalli, ma per esempio di cloruri od altri sali, si troverà mezzo di aggruppare sotto questo semplice tipo parecchi corpi, la cui composizione veramente sfugge alle ordinarie leggi della chimica inorganica.

I fatti mostreranno quale sia la veracità di questa bellissima teoria. Ma per tornare al nostro proposito piacemi rammentare, che ne deriva per conseguenza dovere tutti i sali metallici a due equivalenti d'Ammoniaca avere una costituzione analoga a quelli di Platinodiamina e Palladiamina. E per esempio a provare che nei sali ammoniacali di Rame questo non vi fosse nell'ordinario stato, ma aggruppato e mascherato nella Cuprodiamina, adduceva il divario notevolissimo fra il colore dei sali ordinarii di Rame e quello de' suoi sali ammoniacali; la facoltà che hanno quelli di lasciare precipitare il Rame in presenza del Ferro, mentre in questi tale precipitazione non si fa più.

Ed aggiungeva il Piria non godere il Platino ed il Palladio soli della proprietà di fare dei radicali composti cogli elementi dell'Ammoniaca, ma essere tale proprietà comune a molti altri metalli. Non essere sempre da sperarsi di potere isolare la base corrispondente alla Platinodiamina di Reiset ed alla Palladiamina di Müller, ma ciò non dovere ostare a considerare gli altri sali metallici ammoniacali come analogamente costituiti.

Infatti, ci diceva, il Platino ed il Palladio come pochissimo ossidabili non avere gran tendenza a distruggere il composto $Az^2\,H^6\,Pt\,O$ ovvero $Az^2\,H^6\,Pd\,O$, ma ove il metallo fosse più ossidabile potrebbe la base non resistere alla tendenza, che ha il metallo per ossidarsi, e l'ammoniaca per svilupparsi; mentre per contro in presenza degli acidi può la Metallodiamina acquistare una stabilità sufficiente e dare dei sali, i quali non si scompongono facilmente. L'Argento fulminante sembrami una prova di quanto asseriva il Piria.

Ad ogni modo l'isomorfismo dei sali ammoniacali d'Argento e dei sali di Platinodiamina è il primo passo positivo fatto verso la dimostrazione sperimentale e l'avverazione di questa teoria. Ed è tale isomorfismo un forte argomento per cercare di applicare i principii della Chimica organica, dei tipi e delle sostituzioni anche alla classificazione dei composti della Chimica minerale.

Io porto speranza, che *i Chimici potranno facilmente formare tutti i sali degli altri metalli avidi di Ammoniaca, che corrispondono a quelli di Platinodiamina, Palladiamina ed Argentodiamina.*

Può succedere, che non tutti i sali analoghi anche colla stessa acqua di cristallizzazione assumano la stessa forma cristallina, e che ciò non ostante tutti questi sali non cessino di far parte dello stesso gruppo. Sono troppo frequenti gli esempii di polimorfismo, specialmente nei prodotti dei laboratorii, perchè non si abbia ad attendere, che alcune di queste metallodiamine non riescano isomorfe della Platinodiamina e Palladiamina. Vuolsi anzi aspettare, che sostituendo al posto dell'idrogeno della diamina un metallo non isomorfo del Platino si ottenga una metallodiamina non isomorfa della Platinodiamina. Ed è così che quantunque il Solfato e l'Azotato di Ammoniaca non siano isomorfi del Solfato ed Azotato di Platinodiamina, non credesi tuttavia nulla poterne inferire contro la esposta teoria. Anche ammettendo, che la Platinodiamina sia un'Ammoniaca di cui un atomo di idrogeno è sostituito dal Platino ed un altro atomo di idrogeno dall'Ammonio, non ne nasce tuttavia, che l'Ammonio ed il Platino debbano essere isomorfi coll'idrogeno, e che la forma della molecola dell'Ammonio composto debba rimanere prossimamente la stessa.

PARTE SECONDA

SULLE FORME CRISTALLINE DEL BORO ADAMANTINO.

Letta nell'adunanza delli 4 gennaio 1857.

Wöhler e H. Sainte-Claire-Deville hanno presentato all'Accademia delle Scienze di Parigi nella sua seduta delli 8 dicembre 1856 (1) una memoria in cui descrivono il Boro metallico da loro ottenuto in tre stati affatto diversi. Essi riescirono a fare del Boro *adamantino*, *grafitoide* ed *amorfo* precisamente come si ha il Carbonio allo stato di Diamante, Grafite e Carbone.

Il Boro adamantino è in cristalli assai rifrangenti, di una durezza quasi eguale a quella del diamante, e viene, unico corpo finquì, ad interporsi nella scala delle durezze fra il diamante ed il corindone. Il Boro grafitoide è in lamelle simili a quelle dell'ordinaria grafite. Sia il Boro adamantino che il grafitoide sono difficilissimi a bruciarsi. Il Boro amorfo finalmente è polveroso, si accende e brucia colla massima facilità.

I cristalli di Boro adamantino sono per lo più geminati in modo sì complicato che Wöhler e Sainte-Claire-Deville non riescirono a determinarne la forma. Essi esaminarono però i cristalli colla luce polarizzata, e trovarono che ristabiliscono la luce fra due prismi di Nichol. Tuttavia essi non si avventurarono ad inferirne nulla perchè temevano avessero il gran potere rifrattorio dei cristalli, e la complicazione delle loro geminazioni a perturbarne i caratteri ottici. Ed in verità l'analogia fra il Carbonio ed il Boro dietro questo interessantissimo lavoro di Wöhler e Deville si è fatta tale e tanta, che non pareva avessero a far difetto i caratteri cristallografici.

Ebbi alcuni di questi rimarchevolissimi cristalli dal signor Govi Professore di Fisica all'Instituto tecnico di Firenze, che li aveva avuti da

(1) *Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences* 1856. Tom. XLIII, pag. 1088. — *Nuovo Cimento*. Tom. IV, pag. 464.

SAINTE-CLAIRE-DEVILLE stesso nel suo partire da Parigi. I cristalli di Boro erano sovra un frammento di Alluminio poroso, giacchè i citati autori ottengono questo Boro adamantino tenendo per cinque ore l'alluminio e l'acido borico in un crogiuolo di carbone alla temperatura della fusione del Nichelio puro.

I cristalli che erano sulle parti esterne del frammento di Alluminio erano bruni oscuri, alcuni invece, che si trovavano in una piccola fessura dell'Alluminio erano appena colorati in bruno. Le dimensioni di alcuni cristalli arrivavano a mezzo millimetro, ma i cristalli che si riescì a misurare hanno solo da un quinto ad un sesto di millimetro per massima dimensione.

Sistema dimetrico 001, 101 = 29°. 57'.

Faccie osservate 100, 110, 111, 221.

Angoli delle varie faccie

		Calcolo	Osservazione
100, 010	=	90°. 0'	90°. 0'
100, 110	=	45°. 0'	45°. 3'
100, 111	=	63°. 28'	63°. 24'
100, 221	=	52°. 56'	
110, 111	=	50°. 50'	50°. 56'
110, $\bar{1}11$	=	90°	
110, 221	=	31°. 32'	31°. 50'
110, $\bar{2}21$	=	90°	
111, $11\bar{1}$	=	101°. 39'	101°. 52'
111, $\bar{1}11$	=	53°. 4'	53°. 12'
111, 221	=	19°. 18'	
221, $22\bar{1}$	=	63°. 4'	
221, $\bar{2}21$	=	74°. 8'	

Secondo NAUMANN il sistema cristallino del Boro deriverebbe da una piramide tetragonale come quella della fig. 1 ove $\frac{0A}{0B} = a = 0,57619$ essendo $\infty P \infty, \infty P, P, 2P$ le faccie osservate, e $P; \infty P \infty, \infty P, 2P$ le combinazioni osservate.

Secondo WEISS sarebbe $a : a : c :: 1 : 1 : 0,57619$ essendo $a : \infty a : \infty c$; $a : a : \infty c$; $a : a : c$; $a : a : 2c$ le faccie osservate.

Secondo LEVY e DUFRENOY sarebbe forma primitiva un prisma retto

a base quadrata, come quello della fig. 2 ove $\mathbf{b} : \mathbf{h} :: 1 : 0,57619$. Ed i simboli delle faccie trovate sarebbero $\mathbf{M}, \mathbf{h}', \mathbf{a}', \mathbf{a}^{\frac{1}{2}}$.

I cristalli hanno la forma di piccoli ottaedri 111 come nella fig. 29. I suoi spigoli laterali sono per lo più ottusati dalle faccie 110, ed i loro vertici laterali dalle faccie 100 come nella fig. 30, che si riferisce ad un cristallino quasi nero stato misurato. Oltre alle predette faccie si trova poi 221 come nella fig. 31 che rappresenta un cristallino lievissimamente tinto in bruno che si potè anche misurare. Sono nitidissime le faccie 100 ed anche 110. Le faccie 221 sono qualche volta un po' striate parallelamente a $[1\bar{1}0]$. Le faccie 111 che sono le più sviluppate sono un po' incurvate specialmente nei cristalli bruni scuri.

I corpi semplici dei quali si conosce la forma cristallina vengono ora ad essere ventuno come nell'annesso quadro, ove si scorge che quattro di essi sono riconosciuti dimorfi.

Sistema cristallino dei corpi semplici.

Monometrico	Dimetrico	Trimetrico	Romboedrico	Monoclino
(1) **Palladio** dimorfo **Iridio** dimorfo **Platino** **Oro** **Argento** **Mercurio** **Piombo** **Rame** **Ferro**	**Stagno**		**Palladio** dimorfo **Iridio** dimorfo **Bismuto** **Antimonio** **Arsenico** **Tellurio**	
Fosforo **Carbonio** dimorfo (2) **Silicio**	**Boro**	**Solfo** dimorfo **Iodio**		**Solfo** dimorfo **Selenio** (3) **Carbonio** dimorfo

(1) Vedi Rammelsberg - *Krystallographische Chemie* - per i metalli non affetti da nota speciale.

(2) *Note sur la forme cristalline du Silicium* par M. de Senarmont. *Annales de Chimie et Physique*. 3me série, 1856, tom. XLVII, pag. 169.

(3) La Grafite era stata finquì creduta romboedrica, ma Nordenskiöld ha dimostrato, che essa è monoclina - *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie* etc. 1855, pag. 904.

Lo Stagno era finquì il solo corpo semplice cristallizzante nel tipo dimetrico: a lato di lui viene ora a porsi il Boro. Se ora si esaminano le forme dello Stagno determinate da MILLER (1), e che sono indicate nella fig. 32, si trova l'angolo 110 f = 31°, 26′ mentre l'angolo 110, 221 = 31°, 32′ nel Boro.

Nasce da ciò, che il Boro e lo Stagno sono isomorfi. I loro cristalli hanno anche lo stesso aspetto generale, come dimostrano le figure 29 e 32, e non è improbabile che i complicati geminati di Stagno descritti da MILLER siano anche quelli che si osservano nel Boro, e che furono di ostacolo agli autori del Boro nel determinarne il sistema cristallino.

L'ottaedro il più sviluppato nel Boro non è però identico a quello che è più sviluppato nello Stagno. Se si volesse dare alla faccia *f* nella fig. 32 il simbolo 221, sarebbe 332 il simbolo delle faccie *e*.

Questa identità di forme dello Stagno e del Boro adamantino è assai sorprendente, perchè il Boro e lo Stagno non presentano grande analogia nei loro composti. Egli è ben vero che le nuove ricerche di HOFFMAN (2) tendono a dimostrare doversi modificare l'equivalente del Titano sicchè l'acido titanico sia espresso dalla formola $Ti\,O^3$. Ora siccome l'ossido di Stagno è isomorfo dell'acido titanico, sia allo stato di Rutilo, come a quello di Brookite allorchè è preparato col metodo di DAUBRÉE, dovrebbesi conchiudere, che esso va rappresentato colla formola $Sn\,O^3$. L'acido stannico si ricondurrebbe così sotto lo stesso gruppo dell'acido borico $Bo\,O^3$, ma tuttavia la variazione proposta non sembra finora accettata dai Chimici. Nulla si può neppure conchiudere dalle forme cristalline degli Stannati e dei Borati finquì determinati a cagione del divario dell'acqua di cristallizzazione.

Non sarebbe del resto improbabile, che le molecole del Boro, che entrano negli ordinarii suoi composti, fossero diversamente aggruppate da quanto il sono nel Boro adamantino. Ed i varii isomeri del Boro ottenuti da WÖHLER e SAINTE-CLAIRE-DEVILLE e soprattutto lo stato grafitoide del Boro che si separa dalle leghe, che esso fa coll'Alluminio, confermano la probabilità di quest'ipotesi.

---

(1) RAMMELSBERG - *Krystallographische Chemie.* Pag. 14.

(2) *Sur le Bromure de Titanium. Annales de Chimie et de Physique.* 3me série, tom. XLVII, p. 164.

INDICE.

Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3
Fig. 4.
Fig. 5.
Fig. 6.
Fig. 7.
Fig. 8.
Fig. 9.
Fig. 10.
Fig. 11.
Fig. 12.
Fig. 13.
Fig. 14.
Fig. 15.
Fig. 16.

Fig. 17
Fig. 18
Fig. 19
Fig. 20
Fig. 21
Fig. 22
Fig. 23
Fig. 24
Fig. 25
Fig. 26
Fig. 27
Fig. 28
Fig. 29
Fig. 30
Fig. 31
Fig. 32